



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 42 02 889 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁵:
C 07 C 211/65
C 23 C 16/20
C 23 C 16/18

②1 Aktenzeichen: P 42 02 889.2
②2 Anmeldetag: 1. 2. 92
④3 Offenlegungstag: 5. 8. 93

DE 42 02 889 A 1

⑦1 Anmelder:
Solvay Deutschland GmbH, 5650 Solingen, DE

⑦2 Erfinder:
Kruck, Thomas, 5042 Erftstadt, DE; Blessmann, Dirk,
5650 Solingen, DE; Kurek, Gerald, 5830 Schweln, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Verfahren zur Abscheidung von ein Metall der ersten Übergangsmetallreihe oder Aluminium enthaltenden Schichten

⑤7 Beschrieben wird die Abscheidung von Schichten, die Aluminium oder ein Metall der ersten Übergangsmetallreihe, z. B. Titan oder Kupfer enthält. Die Abscheidung erfolgt unter Verwendung von 1,3-Dialdiminato- oder 1,3-Diketiminato-Verbindungen des jeweiligen Metalls, vorzugsweise nach dem CVD-Verfahren.

DE 42 02 889 A 1

Beschreibung

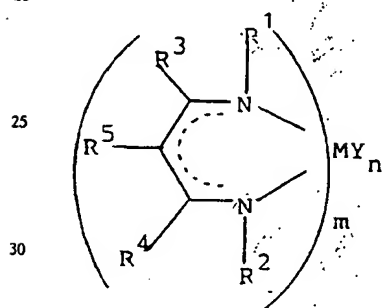
Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Abscheidung von Schichten, die ein Metall der ersten Übergangsmetallreihe oder Aluminium enthalten, durch Zersetzung von Diketiminato-Verbindungen der Metalle. Die Erfindung bezieht sich weiterhin auf neue, im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbare Diketiminato-Metall-Verbindungen.

Es ist bekannt, Substrate durch Oberflächenbeschichtung so zu modifizieren, daß ihre Oberfläche bestimmte funktionale Eigenschaften aufweist. Beispielsweise kann man den elektrischen Strom leitende oder halbleitende Schichten, z. B. Leiterbahnen aufbringen. Beispielsweise kann man durch Abscheidung von Kupfer oder Titan leitende Schichten auf Substraten aufbringen. Man kann auch Korrosion bzw. Verschleiß mindernde Schichten aufbringen, beispielsweise durch Abscheidung von Schichten, die Nitride oder Carbonitride von Aluminium oder Titan enthalten. Schichten, die Eisen enthalten, sind magnetisierbar.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren anzugeben, mit welchem sich in vorteilhafter Weise Schichten abscheiden lassen, die ein Metall der ersten Übergangsmetallreihe oder Aluminium enthalten. Diese Aufgabe wird durch das in den Ansprüchen wiedergegebene erfindungsgemäße Verfahren gelöst.

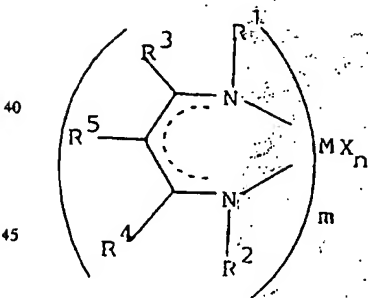
Das erfindungsgemäße Verfahren zur Abscheidung einer Schicht, die ein Metall der ersten Übergangsmetallreihe oder Aluminium enthält, auf einem Substrat ist dadurch gekennzeichnet, daß man durch Zersetzung einer 1,3-Dialdiminato- oder 1,3-Diketiminato-Verbindung der allgemeinen Formel (I), (II) oder (III)

20



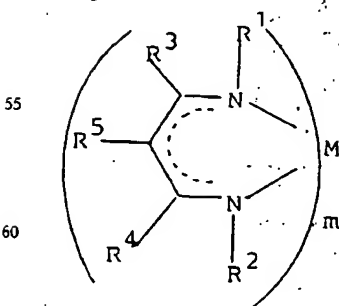
I

35



II

50



III

65 wobei in Verbindungen der Formel (I) und (II) die Summe aus $m + n$ bzw. in Verbindungen der Formel (III) in der Oxidationszahl des Metalls M entspricht,
 X Cyclopentadienyl, Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen oder Halogenid und Y Halogenid bedeutet, und
 R¹ und R² gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Aryl oder Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen bedeuten, R³ und

R^4 gleich oder verschieden sind und NH_2 , OMe, Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder durch Phenyl, CN oder ein oder mehrere Fluoratome substituiertes Methyl oder Ethyl bedeutet und R^5 Wasserstoff oder Fluor bedeutet, eine das Metall enthaltende Schicht auf dem Substrat abscheidet.

"Aryl" bedeutet in der vorliegenden Erfindung vorzugsweise Phenyl, $p-C_6H_4C_6H_5$ oder $o-C_6H_4CH_3$, $m-C_6H_4CH_3$ oder $p-C_6H_4CH_3$. "Halogenid" bedeutet vorzugsweise Bromid oder Chlorid, insbesondere Chlorid.

Der Begriff "Metall der ersten Übergangsmetallreihe" umfaßt die Metalle Scandium, Titan, Vanadium, Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer und Zink. Für den Fachmann ist klar, daß man mit dem erfindungsgemäßen Verfahren auch Schichten abscheiden kann, die zwei oder mehr Metalle der ersten Übergangsmetallreihe und/oder Aluminium enthalten können. Man zersetzt dann ein Gemisch der Ausgangsverbindungen mit unterschiedlichen Metallen.

Vorzugsweise setzt man Verbindungen der allgemeinen Formel (I), (II) oder (III) ein, in welchen M Aluminium, Titan, Eisen, Chrom oder Kupfer, insbesondere Titan bedeutet.

Sofern man Verbindungen der allgemeinen Formel (II) verwendet, bedeutet X vorzugsweise Methyl, Ethyl oder Propyl.

Vorzugsweise setzt man Verbindungen der allgemeinen Formel (I), (II) oder (III) ein, die halogenfreie organische Reste aufweisen. Besonders bevorzugt verwendet man Verbindungen der allgemeinen Formel (II) oder (III), insbesondere mit halogenfreien organischen Resten.

Besonders gute Ergebnisse erzielt man mit Verbindungen, in denen R^1 und R^2 gleich sind und Wasserstoff, Phenyl, Methyl oder Ethyl, vorzugsweise Phenyl oder Ethyl bedeuten, und in denen R^3 und R^4 Methyl und R^5 Wasserstoff bedeuten. Verbindungen, in denen R^1 und R^2 gleich sind und Wasserstoff, Methyl oder Ethyl, vorzugsweise Ethyl bedeuten, und denen R^3 , R^4 und R^5 jeweils Wasserstoff bedeuten, sind ebenfalls zur Metallabscheidung sehr gut geeignet.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet die Formulierung "ein Metall der ersten Übergangsmetallreihe oder Aluminium enthaltende Schichten", daß das jeweilige Metall in den Schichten sowohl in metallischer Form als auch in Form von Metallverbindungen oder als Gemisch von solchen enthalten sein kann.

Zur Abscheidung einer das gewünschte Metall enthaltenden Schicht kann der Fachmann die Abscheidung aus der kondensierten Phase oder aus der Gas- bzw. Dampfphase vornehmen. Für den Fachmann ist dabei selbstverständlich, daß er nicht nur eine bestimmte Verbindung der allgemeinen Formel (I), (II) oder (III), sondern auch Gemische solcher Verbindungen einsetzen kann.

Zur Abscheidung aus der kondensierten Phase bringt der Fachmann die Verbindung der Formel (I), (II) oder (III) ohne Lösungsmittel oder vorzugsweise in einem Lösungsmittel gelöst auf dem Substrat auf und zersetzt die Verbindung. Als Lösungsmittel können polare oder unpolare, aprotische organische Lösungsmittel, die gewünschtenfalls koordinierende Eigenschaften aufweisen können, verwendet werden. Geeignet sind beispielsweise aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Pentan oder Petrolbenzin, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol oder Toluol oder Ether wie Tetrahydrofuran.

Um die jeweilige Ausgangsverbindung auf dem Substrat aufzubringen, kann man sich bekannter Methoden bedienen, beispielsweise kann man das Substrat in die Verbindung oder eine entsprechende Lösung eintauchen, man kann die Ausgangsverbindung oder eine entsprechende Lösung auf dem Substrat aufstreichen oder, bevorzugt, die Verbindung oder eine entsprechende Lösung auf das Substrat aufsprühen.

Mittels dieser Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens, nämlich dem Aufbringen der Ausgangsverbindung (bzw. einem entsprechenden Gemisch von Ausgangsverbindungen) aus der kondensierten Phase, gelingt es, auch große Flächen sehr schnell zu beschichten.

Dann erfolgt die Zersetzung der aus der kondensierten Phase auf dem Substrat aufgetragenen Ausgangsverbindung zur Abscheidung einer das Metall enthaltenden Schicht, gewünschtenfalls unter vermindertem Druck. Zweckmäßig bewirkt man die Zersetzung thermisch oder durch Photolyse, z. B. durch einen bei der entsprechenden Wellenlänge betriebenen Laser oder eine UV-Lampe.

Die Zersetzung kann man plasmainduziert durchführen. Hierzu eignen sich die verschiedenen bekannten Verfahren.

Beispielsweise kann man ein thermisches Plasmaverfahren, z. B. Lichtbogenplasma oder Plasmajet, anwenden. Der Druck liegt dann üblicherweise zwischen 10 Torr und Normaldruck.

Gut geeignet sind insbesondere auch Niederdruckplasmaverfahren, z. B. Gleichstromplasmaverfahren, Glimmentladungsplasmaverfahren und Wechselstromplasmaverfahren, z. B. Niederfrequenz-, Mittelfrequenz-, Hochfrequenzplasmaverfahren und Mikrowellenplasmaverfahren. Man arbeitet üblicherweise bei Drücken unterhalb 10 mbar, beispielsweise zwischen 10^{-2} und 1 mbar.

Die plasmainduzierte Zersetzung erfolgt in bekannten Plasmareaktoren. Verwendbar sind beispielsweise Rohr-, Tunnel-, Parallelplatten- und Coronaentladungsreaktoren.

Da die Zersetzung im Plasma gewünschtenfalls bei niedrigen Temperaturen durchgeführt werden kann, ist die Zersetzung im Plasma gut geeignet zur Beschichtung von Substraten mit verhältnismäßig geringerer Thermostabilität, beispielsweise für die Beschichtung von Kunststoffen.

Der Fachmann kann durch Zusatz eines Reaktivgases die Form, in welcher das abgeschiedene Metall in der Schicht vorliegt, beeinflussen.

Dies, sowie die Möglichkeit der gleichzeitigen Abscheidung anderer Metalle oder der sukzessiven Abscheidung weiterer, insbesondere weiterer Schichten mit anderer Zusammensetzung, wird noch erläutert.

Eine andere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens betrifft die Zersetzung der Ausgangsverbindung in der Gas- bzw. Dampfphase. In der Dampfphase sind neben der gasförmigen vorliegenden Ausgangsverbindung auch noch Anteile der kondensiert vorliegenden Ausgangsverbindung in feinsten Verteilung enthalten. Die Abscheidung aus der Gas- bzw. Dampfphase ermöglicht die Abscheidung besonders gut haftender, gleichmäßiger dünner Schichten.

Der Druck in der Dampfphase bzw. Gasphase kann mehr oder weniger hoch sein. Man kann beispielsweise bei einem Druck arbeiten, der dem Dampfdruck der verwendeten Ausgangsverbindung bei der Arbeitstemperatur entspricht. Der Gesamtdruck kann aber auch höher sein, bis hin zum Normaldruck. Zweckmäßig arbeitet man bei vermindertem Druck, beispielsweise bei 10^{-2} bis 10 mbar, vorzugsweise bei 0,1 bis 1 mbar.

- 5 Die Zersetzung der Ausgangsverbindung in der Dampfphase oder Gasphase führt man zweckmäßig nach Art eines CVD (Chemical-Vapour-Deposition) -Verfahrens durch. Diese bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird im folgenden näher erläutert.

Die prinzipielle Vorgehensweise zur Beschichtung von Substraten unter Anwendung von CVD-Verfahren sowie geeignete Apparaturen dafür sind bekannt, z. B. aus der EP-A 2 97 348.

- 10 Die Zersetzung aus der Dampfphase bzw. Gasphase wird zweckmäßig in einer druckfesten, evakuierbaren Vorrichtung durchgeführt. In diese Vorrichtung wird das zu beschichtende Substrat eingebracht. Bei vermindertem Druck wird eine Atmosphäre erzeugt, welche die Ausgangsverbindung enthält. Neben der dampf- bzw. gasförmigen Ausgangsverbindung kann gewünschtenfalls Inertgas oder Reaktivgas im Gasraum der Vorrichtung vorhanden sein.

- 15 In einer Variante wird die Ausgangsverbindung zusammen mit dem zu beschichtenden Substrat in die Vorrichtung eingebracht.

In einer alternativen, bevorzugten Variante wird zunächst nur das Substrat in die druckfeste Vorrichtung eingebracht und die bereits gas- bzw. dampfförmig vorliegende Ausgangsverbindung über eine besondere Leitung kontinuierlich oder diskontinuierlich in die Vorrichtung eingebracht. Auch hier kann ein Trägergas angewendet werden.

- 20 Die Überführung der Ausgangsverbindung in die Dampf- bzw. Gasphase kann man durch Erwärmen und gewünschtenfalls durch Zusatz eines Trägergases unterstützen.

Die Zersetzung erfolgt nach bekannten Methoden thermisch, plasmainduziert und/oder photolytisch.

- 25 Die thermische Zersetzung aus der Dampfphase führt man üblicherweise so durch, daß die Wände der Vorrichtung kalt gehalten werden und das Substrat auf eine Temperatur erhitzt wird, bei welcher sich die gewünschte Übergangsmetall enthaltende Schicht auf dem Substrat abscheidet.

Der Fachmann kann durch einfache orientierende Versuche für die jeweils eingesetzte Verbindung die notwendige Mindesttemperatur leicht bestimmen. Für Titanverbindungen liegt sie z. B. oberhalb von etwa 400°C , für Aluminiumverbindungen oberhalb von 450°C .

- 30 Die Beheizung der Substrate kann in üblicher Weise erfolgen, beispielsweise durch Widerstandsheizung, Induktionsheizung, elektrische Heizeinrichtung wie Heizwendeln oder ähnlichem. Die Aufheizung der Substrate kann auch durch Strahlungsenergie induziert werden. Hierfür eignet sich insbesondere Laserstrahlungsenergie. Beispielsweise kann man Laser verwenden, die im Bereich des sichtbaren Lichtes, im UV-Bereich oder im IR-Bereich arbeiten. Laser besitzen den Vorteil, daß man sie mehr oder weniger fokussieren kann und daher gezielt bestimmte, begrenzte Bereiche oder Punkte des Substrats erhitzen kann.

- 35 Da das thermische CVD-Verfahren üblicherweise bei Unterdruck, beispielsweise bei einem Druck von 10^{-2} bis 10 mbar, vorzugsweise 0,1 bis 1 mbar, durchgeführt wird, ist es für den Fachmann selbstverständlich, druckfeste Apparaturen vorzusehen, wie sie in der Vakuumtechnik verwendet werden. Die Apparaturen weisen zweckmäßigerweise beheizbare Gasleitungen für die verwendete Koordinationsverbindung oder das Inertgas, absperrbare Öffnungen für Gaseinlaß und Gasauslaß auf, ggf. Öffnungen zur Zuführung eines Träger- oder Reaktivgases, Temperaturmeßeinrichtungen, gewünschtenfalls eine Öffnung für die Zuführung der verwendeten Koordinationsverbindung, eine Einrichtung für die Aufheizung des Substrats, eine zur Erzeugung des gewünschten Unterdruckes geeignete Pumpe etc. Für den Fall der Durchführung eines durch Strahlungsenergie induzierten CVD-Verfahrens muß auch noch eine Strahlungsquelle vorhanden sein, die Strahlung im Bereich des sichtbaren Lichtes, des Infrarot- oder Ultraviolett-Bereiches abgibt.

Besonders geeignet sind entsprechende Laserstrahlungsenergiequellen. Mittels der Strahlungsenergie kann das Substrat aufgeheizt werden.

Wie schon gesagt, kann die Zersetzung auch photolytisch bewirkt werden, indem man einen mit geeigneter Wellenlänge arbeitenden Laser oder eine UV-Lampe verwendet.

- 50 Die plasmainduzierte Zersetzung führt man in einer schon vorstehend beschriebenen Apparatur durch. Ohne daß hier eine Erklärung für die Bildung einer Schicht durch Zersetzung der Ausgangsverbindungen gegeben werden soll, wird angenommen, daß Gase bzw. Dämpfe der Verbindung auf das erhitzte Substrat gelangen und dort unter Bildung der Schicht zersetzt werden. Die Dicke der Schicht ist im wesentlichen abhängig von der Zeitdauer, während welcher die Abscheidung durchgeführt wird, vom Partialdruck und von der Abscheidungstemperatur. Es lassen sich mehr oder weniger dünne Schichten erzeugen, beispielsweise Schichten mit einer Dicke von bis zu 20 Mikrometer, beispielsweise zwischen 100 Angström und 20 Mikrometer. Je nach gewünschter Schichtdicke kann der Fachmann durch orientierende Versuche die zur Erzeugung einer das gewünschte Metall enthaltenden Schicht bestimmter Dicke notwendige Zeitdauer und Abscheidungstemperatur bestimmen.

- 60 Der das Substrat umgebende Raum enthält die gas- bzw. dampfförmig vorliegende Ausgangsverbindung. Es wurde bereits weiter oben erwähnt, daß weiterhin ein Inertgas oder ein Reaktivgas in der Gas- bzw. Dampfphase enthalten sein kann. Abhängig von der Art der Durchführung werden ganz unterschiedliche metallhaltige Schichten abgeschieden.

- 65 Zersetzt man die Ausgangsverbindung in reduzierender Atmosphäre, vorzugsweise Wasserstoff, so scheiden sich bei thermischer Zersetzung, insbesondere bei der Durchführung als CVD-Verfahren, Schichten ab, die das Metall im wesentlichen in metallischer Form enthalten.

In einer anderen Variante führt man die Zersetzung insbesondere nach Art eines thermischen oder plasmainduzierten CVD-Verfahrens durch. Durch Zersetzung der Ausgangsverbindung in einer Reaktivgasatmosphäre,

die die Carbidbildung fördert, beispielsweise einer Atmosphäre, die kohlenstoffhaltige Gaszusätze, z. B. Kohlenwasserstoffe, insbesondere kurzkettige Alkane wie Methan, Ethan oder Propan enthält, oder einer Gasatmosphäre, die die Carbonitridbildung fördert, z. B. einer Atmosphäre, die kohlenstoffhaltige Gaszusätze, z. B. Kohlenwasserstoffe, insbesondere kurzkettige Alkane wie Methan, Ethan oder Propan und N-haltige Gaszusätze wie NH_3 , Hydrazin, Stickstoffwasserstoffsäure, N_2 , oder Amine oder Nitrile wie z. B. Acetonitril enthält, bilden sich Schichten, die das Metall im wesentlichen in Form des Carbids oder Carbonitrids, MC_xN_y enthalten.

Man kann das erfindungsgemäße Verfahren auch in nitrierender, insbesondere N_2 , NH_3 , Hydrazin, Stickstoffwasserstoffsäure oder andere N-haltige Gaszusätze wie Amine enthaltender Atmosphäre durchführen. Es bilden sich dann Schichten, die das Metall im wesentlichen in Form des Metallnitrids enthalten. Sehr gut geeignet ist diese Variante zur Abscheidung von Titanitrid und Aluminiumnitrid, welche z. B. Hartstoffschichten sind.

In einer anderen Variante führt man die Zersetzung ebenfalls insbesondere nach Art eines thermischen oder plasmainduzierten CVD-Verfahrens durch und zersetzt die Ausgangsverbindung in einer hydrolysierenden und/oder oxidierenden Reaktivgasatmosphäre. Zweckmäßig enthält diese Reaktivgasatmosphäre Wasser und/oder N_2O , Sauerstoff oder Ozon. Bei der Zersetzung bilden sich Schichten, die das Übergangsmetall bzw. Aluminium im wesentlichen in Form des Oxids enthalten.

Im erfindungsgemäßen Verfahren kann man im Prinzip beliebige Substrate beschichten, auf denen eine Beschichtung wünschenswert ist. Beispielsweise kann man anorganische Materialien, wie Metalle oder Metallierungen, z. B. Stahl, Silicium, Halbleiter, Isolatoren z. B. SiO_2 , Keramik oder organische Polymere, z. B. Polyphenylensulfid oder Polyimide als Substrate verwenden.

Die Abscheidung von Schichten, die das Metall, z. B. Kupfer, Nickel oder Aluminium im wesentlichen in metallischer Form enthalten, ermöglicht beispielsweise unter Abdeckung bestimmter nicht zu beschichtender Bereiche nach an sich bekannten Strukturierungsverfahren die Erzeugung von den elektrischen Strom leitenden Leiterbahnen auf nichtleitenden Substraten, beispielsweise auf Keramik oder organischen Polymeren.

Auf metallischen Substraten beispielsweise beobachtet man unter bestimmten Voraussetzungen an sich bekannte Diffusionsphänomene. Metalle, aufgebracht auf Siliciumsubstraten, diffundieren bei Aufheizung der Substrate auf hohe Temperaturen, beispielsweise 700°C , in diese Siliciumsubstrate ein und bilden metallhaltige Schichten, die im Grenzfall Metallsilicid darstellen. Solche Silicide sind Oxidationsschutzschichten in der Elektronik.

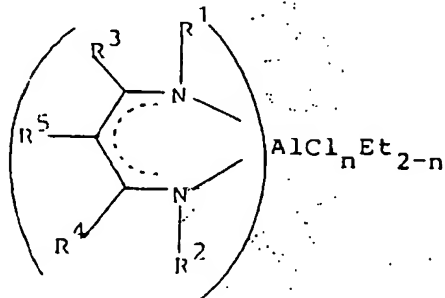
Carbid oder Carbonitrid enthaltende Schichten sind z. B. Hartstoffschichten, Oxid enthaltende Schichten wirken isolierend.

Das erfindungsgemäße Verfahren bietet dem Fachmann aber noch weitere Möglichkeiten. Es eignet sich beispielsweise auch zur Abscheidung von Schichten, welche neben den angegebenen Übergangsmetallen bzw. Aluminium ein oder mehrere andere Metalle enthalten. Diese Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, daß man zur Abscheidung von Schichten, welche zusätzlich zu einem Metall der ersten Übergangsreihe bzw. Aluminium ein oder mehrere andere Metalle enthalten, eine oder mehrere Verbindungen anderer Metalle und eine Verbindung der allgemeinen Formel (I), (II) oder (III) gleichzeitig zersetzt. Es bilden sich dann Schichten, die mehrere Metalle in homogener Mischung enthalten. Auch bei dieser Ausführungsform kann man in inerte oder Reaktivgasatmosphäre arbeiten. Man kann natürlich auch Verbindungen einsetzen, in welchen M unterschiedliche Bedeutung besitzt.

Weiterhin kann der Fachmann mehrere unterschiedliche Schichten sukzessive nacheinander auf Substraten aufbringen, wobei mindestens eine Schicht gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren erzeugt wird.

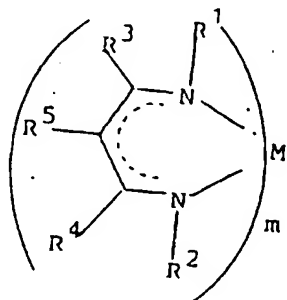
Beispielsweise kann man auf einem Substrat nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zunächst Titanitrid abscheiden, welches als Diffusionssperre wirkt und zudem, wie auch Aluminium enthaltende Schichten, die Haftung weiterer abzuscheidender Schichten verbessert. Dann kann man nach dem erfindungsgemäßen Verfahren durch geeignete Abdeckung bestimmter nicht zu beschichtender Bereiche nach an sich bekannten Strukturierungsverfahren Leiterbahnen erzeugen, indem man metallisches Nickel, Kupfer oder Aluminium enthaltende Schichten gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren abscheidet. Gewünschtenfalls kann man dann erneut eine Titanitrid enthaltende Schicht als Schutzschicht abscheiden.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind neue, im erfindungsgemäßen Abscheidungsverfahren einsetzbare neue Verbindungen der allgemeinen Formel (I) oder (II) worin M ein Metall der ersten Übergangsmetallreihe oder Aluminium ist, in, n, X, Y, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 und R^5 die obengenannte Bedeutung besitzen mit Ausnahme von Dichloro-1-nitril-2,4-pentandiketiminato-aluminium-(III), Verbindungen der allgemeinen Formel (IV)



worin R^1 und $R^2 = H$ und $R^3, R^4, R^5 = H, \text{Phenyl, Methyl, Ethyl, Propyl und Hexyl}$ bedeuten, sowie von Verbindungen der Formel (I), worin $Y = Cl, M = Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Ni$ und $R^1 = R^2 = o\text{-Methylphenyl, m-Methylphenyl oder p-Methylphenyl}$ sind.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind neue, im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbare Verbindungen der Formel (III)



III

worin $M = \text{Aluminium oder Titan}$ bedeutet und m, R^1, R^2, R^3, R^4 und R^5 die obige Bedeutung besitzen.

Einige Verbindungen der Formel (I), (II) und (III) sind bereits bekannt.

Einige Verbindungen der allgemeinen Formel (II) und ihre Herstellung beschreiben H. Hoberg und J. Barleunga Mur in Synthesis 1970, Seiten 142 bis 144. In den dort beschriebenen Verbindungen der Formel (II) bedeutet $M = Al, n = 2, X = \text{Ethyl oder Ethyl und Chlor, } R^1 = R^2 = H, R^3, R^4, R^5 = \text{Phenyl, Methyl, Ethyl oder Propyl}$. Die Verbindungen werden aus $Cl_nEt_{2-n}AlNCR^3R^5$ und Nitrilen der Formel R^4CN hergestellt.

R. Knorr, A. Weiss, H. Pölzer und E. Rappie beschreiben in J. Am. Chem. Soc. 99 (1977), Seiten 650 und 651 Verbindungen der allgemeinen Formel (III), in denen $M = \text{Nickel}$ bedeutet. Die jeweiligen Bedeutungen für R^1 bis R^5 sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben.

Tabelle

In R. Knorr et al. beschriebene Verbindungen der Formel III

R^1	Phenyl	Phenyl	Phenyl	H	Phenyl	Methyl	Phenyl	Phenyl
R^2	Phenyl	Phenyl	Phenyl	H	Phenyl	Methyl	Phenyl	Phenyl
R^3	n-Propyl	n-Propyl	H	Methyl	Methyl	Methyl	Methyl	H
R^4	H	n-Propyl	H	Methyl	H	H	Methyl	Methyl
R^5	Ethyl	Ethyl	Ethyl	H	Ethyl	Ethyl	o-Tolyl	o-Tolyl

J.E. Parks und R.H. Holm beschreiben in Inorganic Chem. 7 (1968), Seiten 1408 bis 1416 ebenfalls einige Verbindungen der allgemeinen Formel (III), in welchen $M = \text{Nickel}$ bedeutet. R^1 und R^2 bedeuten Phenyl, o-Tolyl, m-Tolyl, p-Tolyl oder Benzyl und R^3 und R^4 bedeuten jeweils Methyl. In einer Verbindung ist $R^1, R^2 = \text{Phenyl, } R^3, R^4 = H$. In allen Verbindungen bedeutet $R^5 = H$.

R. Knorr, H. Pölzer und E. Bischler beschreiben in J. Am. Chem. Soc. 97 (1975), Seiten 643 und 644 weitere Verbindungen der Formel (III), in welchen $M = \text{Nickel}$ bedeutet. R^1 und R^2 sind Phenyl, R^3 und R^4 sind Wasserstoff (H). R^5 ist Methyl, Ethyl, n-Propyl, Benzyl, 2-Phenylethyl, i-Propyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, 1-Methylpropyl und 1-Ethylpropyl.

C.L. Honeybourne und G.A. Webb beschreiben in Chem. Comm. 1968, Seiten 739 und 740 Verbindungen der Formel (I) und (III), in welchen $M = Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Ni$ bedeutet. Y bedeutet Cl, R^1 und R^2 bedeuten o-Tolyl, m-Tolyl oder p-Tolyl und R^3, R^4 und R^5 sind H.

S.G. McGeachin beschreibt in Can. J. Chem. 46 (1968), Seiten 1903 bis 1912 Verbindungen der Formel (III), in welchen M Kupfer, Nickel oder Kobalt ist, R^1 und R^2 Wasserstoff, Phenyl, Methyl oder Ethyl bedeuten, R^3 und R^4 Methyl und R^5 Wasserstoff bedeuten. Dort wird auch die Herstellung solcher Metallkomplexe beschrieben. Man geht aus von den leicht erhältlichen Enaminoketonen (siehe N.H. Cromwell, Chem. Rev. 38 (1946), Seiten 83 und folgende). Das Enaminoketon wird mit Triethyloxoniumtetrafluoroborat und einem primären Amin R^1-NH_2 zu Ketiminium-tetrafluoroborat umgesetzt. Zugabe von Tetraethylammoniummetallhalogenid ergibt dann die Verbindung der Formel (III). Anstelle der von McGeachin verwendeten Pentenaminoketone, in denen ja die Reste R^3 und R^4 und der Rest R^5 der späteren Komplexe bereits in Form von Methylgruppen bzw. als Wasserstoffatom vorgebildet sind, kann man analog auch andere Enaminoketone einsetzen, in welchen R^3 und R^4 bzw. R^5 die obenangegebene Bedeutung besitzen.

Alternativ kann man auch von Cyclopentadienyimetallhalogeniden ausgehen und diese mit der lithiierten Diketimin-Verbindung, die dem jeweiligem Diketiminato-Rest der Verbindungen der Formel (III) entspricht, umsetzen. Auf diese Weise kann z. B. Tris(pentandiketiminato)-titan aus Bis(cyclopentadienyl)titandichlorid und zwei äquivalenten Lithium-pentandiketiminat herstellen.

Weiterhin kann man die Verbindungen der allgemeinen Formel (III) auch durch die bekannte Methode der Kokondensation aus dem betreffenden Metall und dem jeweiligen Diketimin herstellen.

Schließlich kann man auch Metallalkyle, z. B. der Formel $(C_3-C_4-Alkyl)_mM$, mit m Moläquivalenten der jeweiligen Diketimin-Verbindung umsetzen. Es erfolgt dann die Bildung der Verbindung der allgemeinen Formel (III) unter Alkanabspaltung.

Eine weitere neuartige Methode zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (III) wird im folgenden beschrieben.

Zur Herstellung von Verbindungen der Formel (III) geht man aus von Metallhalogeniden, insbesondere von Metallchloriden der Formel MCl_n , wobei M und n die obige Bedeutung besitzen, und setzt diese Chloride in einem Lösungsmittel mit der jeweiligen Diketimin-Verbindung in Anwesenheit einer starken Base, z. B. $NaOMe$, um, oder mit der lithiierten Diketimin-Verbindung (herstellbar aus Butyllithium und dem Diketimin in einem aprotischen Lösungsmittel). Die Verbindung der Formel (III) kann dann durch Extraktion mit apolaren Lösungsmitteln isoliert werden.

Zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) geht man aus von den Metallchloriden MCl_n , und setzt diese in einem Lösungsmittel mit in Mol der Diketimin-Verbindung in Anwesenheit von m Molbase (z. B. Triethylamin) um oder mit in Mol der lithiierten Diketimin-Verbindung. Die gebildeten Verbindungen der Formel (I) können dann durch Extraktion mit einem apolaren Lösungsmittel isoliert werden.

Vorteilhaft stellt man zunächst die lithiierte Diketimin-Verbindung her und setzt sie ohne weitere Isolierung mit der Diketimin-Verbindung um ("Eintopf-Synthese").

Die Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (II) erfolgt durch Umsetzung eines Metallalkyls, z. B. der Formel $(C_3-C_4-Alkyl)_mM$, mit $(m-n)$ Mol der Diketimin-Verbindung unter Alkanabspaltung oder durch eine Ligandenaustauschreaktion aus Verbindungen der Formel (III) und der entsprechenden Menge des Metallalkyls.

Eine weitere Methode zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (II) besteht in der Umsetzung von Alkylmetallchloriden mit m Mol der lithiierten Diketimin-Verbindung unter Abspaltung von Lithiumchlorid.

Schließlich kann man auch den Syntheseweg von H. Hoberg und J. Barleunga Mur beschreiten, s. o.

Die vorstehenden Ausführungen gelten analog für die Herstellung von 1,3-Dialdiminaten.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung weiter erläutern, ohne sie in ihrem Umfang einzuschränken.

Die Herstellung und Anwendung der Metallkomplexe erfolgte unter Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit in Stickstoff-Atmosphäre.

Herstellung der Zwischenverbindungen

Triethyloxoniumtetrafluoroborat, 2,4-Pentandiketimin, N,N' -Diethyl-2,4-pentandiketimin und (N,N') -Diethyl-2,4-pentandiketiminatolithium.

a) Herstellung von Triethyloxoniumtetrafluoroborat

In einem 2 l-Dreihalskolben mit Tropftrichter, mechanischem Rührer und Rückflußkühler ließ man zu einer Lösung von 400 ml frisch destilliertem Bortrifluorid-Diethyletherat (450,62 g = 3,18 mol) in 700 ml Diethylether 190 ml frisch destilliertes Epichlorhydrin (223,08 g = 2,41 mol) hinzutropfen, wobei die Tropfgeschwindigkeit so geregelt wurde, daß der Ether in ständigem, kräftigem Sieden blieb. Nach Beendigung der Zugabe begann das sich anfangs ölig abscheidende Reaktionsprodukt festzuwerden. Es wurde noch 2 Stunden gerührt und über Nacht stehengelassen. Das Triethyloxoniumtetrafluoroborat wurde dann auf eine Sinternutsche abgesaugt. Nach viermaligem Auswaschen mit Ether wurde 2 Stunden lang am Ölpumpenvakuum getrocknet. Das weiße Salz wurde dann in ca. 600 ml Methylenchlorid aufgelöst und in einen Rundkolben überführt. In diesem Kolben wurde es unter Luftausschluß bei $-30^\circ C$ aufbewahrt. Ausbeute: 418 g (2,2 mol = 92,4%)

b) Herstellung von 2,4-Pentandiketimin über 4-Amino-3-penten-2-on

In einem 250 ml-Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Absaughahn wurde über 80 g (0,8 mol) Acetylaceton unter kräftigem Rühren Ammoniakgas übergeleitet, wobei die Geschwindigkeit so geregelt wurde, daß der Ammoniak gerade vollständig absorbiert wurde. Mit einem Heizpilz wurde die Reaktionsmischung so erwärmt, daß das feste sich abscheidende Ammoniumacetylacetonat gerade schmolz. Nach Beendigung der Aminoniakabsorption wurde der Gastrom unterbrochen und das gelbe Reaktionsgemisch im Ölvakuum fraktioniert. Die bei $87^\circ C$ und einem Torr übergehende Fraktion ist das bei Raumtemperatur feste 4-Amino-3-penten-2-on.

67 g des 4-Amino-3-penten-2-ons (0,68 mol) wurden in 270 ml Dichlormethan gelöst. In die Lösung ließ man binnen 10 Minuten eine Lösung von 128,5 g Triethyloxoniumtetrafluoroborat (0,68 mol) in 170 ml Dichlormethan tropfen. Nach weiteren 30 Minuten wurde eine Lösung von ca. 11,5 g (0,68 mol) Ammoniak in etwa 210 ml Ethanol langsam zugetropft. Dabei fiel 2,4-Pentandiketiminiumtetrafluoroborat aus. Nach 10 Minuten wurde die Reaktionsmischung im Vakuum auf ein Drittel des Volumens eingeeengt und das ausgefallene 2,4-Pentandiketiminiumtetrafluoroborat über eine Filternutsche abfiltriert. Nach Auswaschen mit wenig kaltem Diethylether

wurde das Salz im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 28,93 g (0,16 mol = 23%)

Zur Gewinnung größerer Mengen an 2,4-Pentandiketiminiumtetrafluorborat wurde die Reaktionsfolge mehrfach wiederholt.

- 5 Zur Überführung von 2,4-Pentandiketiminiumtetrafluorborat in 2,4-Pentandiketimin wurden 3,58 g Natrium (0,16 mol) in 50 ml Methanol aufgelöst und zu einer Lösung von 87,68 g des zuvor hergestellten 2,4-Pentandiketiminiumtetrafluorborats, gelöst in 70 ml Methanol, zugegeben. Das Lösemittel wurde vollständig im Vakuum abgezogen und der feste Rückstand mit 100 ml Diethylether extrahiert. Feste Rückstände wurden aus dem Extrakt abfiltriert, der Diethylether im Vakuum abgedampft und der Rückstand im Ölpumpenvakuum fraktioniert. Das Produkt 2,4-Pentandiketimin geht bei 70°C und 1 Torr über.
- 10 Ausbeute: 14,48 g (0,15 mol = 94,8%)

c) Herstellung von N,N'-Diethyl-2,4-pentandiketimin

- 15 Zunächst wurde 4-Ethylamino-3-penten-2-on hergestellt. Hierzu wurden 192,4 g Acetylaceton (1,92 mol) in einem 500 ml-Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Absaughahn vorgelegt und unter Rühren mit Ethylamin-gas (ca. 90 g) gesättigt. Dabei wurde die Reaktionsmischung mit einem Heizpilz so stark erwärmt, daß sich abscheidendes festes Ethylammoniumacetylacetonat gerade schmolz. Als kein Ethylamingas mehr absorbiert wurde, wurde der Gasstrom unterbrochen und das Reaktionsgemisch im Ölpumpenvakuum fraktioniert destil-
- 20 liert. Die bei ca. 60 bis 80°C übergehende Fraktion ist 4-Ethylamino-3-penten-2-on.

Ausbeute: 187,91 g (77%)

Siedepunkt: 60°C bei 0,1 Torr

- Zur Herstellung von N,N'-Diethyl-2,4-pentandiketiminiumtetrafluorborat wurde eine Lösung von 187,91 g 4-Ethylamino-3-penten-2-on (1,48 mol) in 500 ml Dichlormethan in einem 2 l-Rundkolben mit Tropftrichter vorgelegt. Binnen 18 Minuten wurde eine Lösung von 282,9 g Triethylxoniumtetrafluorborat (1,49 mol) hinzu-
- 25 getropft. Nach weiteren 30 Minuten wurde eine Lösung von ca. 70 g Ethylamin (etwa 1,5 mol) in 420 ml Ethanol innerhalb von 4 Stunden zugetropft. Dabei begann das Produkt sich abzuscheiden. Nach beendeter Zugabe ließ man noch 10 Minuten stehen und filtrierte den Niederschlag (etwa 240 g) in eine Vakuumfritte ab. Aus dem Filtrat wurden durch Einengen auf ein Drittel des Volumens weitere 70 g Produkt gewonnen. Die vereinigten
- 30 Rückstände wurden mit wenig kaltem Ether gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 309,8 g (86,5%)

Zu den 309,8 g N,N'-Diethyl-2,4-pentandiketiminiumtetrafluorborat, suspendiert in 650 ml Methanol, wurden 29,45 g Natrium (1,29 mol), gelöst in 200 ml Methanol zugegeben. Das Lösemittel wurde dann vollständig im Vakuum abgedampft und der feste Rückstand mit 450 ml Diethylether extrahiert.

- 35 Unlösliche Bestandteile wurden abfiltriert. Aus dem Filtrat wurde das Lösungsmittel abgedampft und der anfallende orangefarbene Rückstand im Ölpumpenvakuum fraktioniert destilliert. Das gewünschte Produkt N,N'-Diethyl-2,4-pentandiketimin destillierte bei 65°C und 0,1 Torr.

Ausbeute: 172,75 g (87,5%)

40 d) Herstellung von (N,N'-Diethyl-2,4-pentandiketiminato)lithium

- In einem 500 ml-Kolben wurde eine Lösung von 25,66 g N,N'-Diethyl-2,4-pentandiketimin (0,17 mol) in 200 ml Pentan vorgelegt. Unter Rühren wurden 100 ml einer 1,6-molaren Lösung von n-Butyllithium in Hexan langsam zugetropft. Die Reaktion setzte sofort unter Gasentwicklung ein. Das gewünschte Produkt fiel unter Bildung
- 45 eines farblosen Niederschlags aus. Zweckmäßig wird (N,N'-Diethyl-2,4-pentandiketiminato)lithium in Form der Reaktionsmischung eingesetzt, da die Verbindung sehr luftempfindlich ist. Soll die Lithiumverbindung isoliert werden, kondensiert man das Lösungsmittel ab und wäscht den verbleibenden Rückstand noch viermal mit Pentan aus. Anschließend trocknet man bei 60°C im Ölpumpenvakuum.

Ausbeute: 24,84 g (96,9%)

- 50 Die anderen eingesetzten Ausgangsverbindungen sind käufliche Handelsprodukte. Trimethylaluminium, Dimethylaluminiumchlorid, Tri-n-propylaluminium, Triisobutylaluminium und Diisobutylaluminiumhydrid waren handelsübliche Produkte der Firma Aldrich.

Beispiel 1

- 55 Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I)

1.1. Herstellung von Trichloro-(2,4-pentandiketiminato)titan (IV)

- 60 1,12 ml (10,19 mmol) Titan-tetrachlorid in 40 ml CH₂Cl₂ wurden mit zwei Mol-Äquivalenten (2 g, 20,38 mmol) 2,4-Pentandiketimin in CH₂Cl₂ bei 0°C umgesetzt. Flüchtige Bestandteile wurden dann im Hochvakuum entfernt und das verbleibende Rohprodukt durch Sublimation gereinigt. Das gewünschte Produkt ist ein schwarzvioletter, hydrolyseempfindlicher Feststoff.

Ausbeute (roh): 1,89 g (74,2%)

- 65 Sublimationspunkt: 110°C bei 0,3 Torr

1.2. Herstellung von Dichlorobis(2,4-pentandiketiminato)titan(IV)

2 g (20,38 mmol) 2,4-Pentandiketimin wurden in 50 ml n-Pentan gelöst vorgelegt. Bei 0°C wurden 12,74 ml einer 1,6-molaren Lösung von n-Butyllithium in n-Hexan (20,38 mmol) zuge tropft. 1 ml (9,17 mmol) Titan-tetrachlorid wurde dann mit dem gebildeten Lithium-Pentandiketiminat umgesetzt. Die Reaktionsmischung wurde dabei bei 0°C gehalten. Flüchtige Bestandteile im Hochvakuum abgedampft. Das gewünschte Produkt lag in Form von violetten, hydrolyseempfindlichen Kristallen vor.
Ausbeute: 2,38 g (80,1%)
Sublimationspunkt: 120°C bei 0,1 Torr

Beispiel 2

Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (II)

2.1. Herstellung von Dimethyl(2,4-pentandiketiminato)aluminium(III)

a) 1,1 ml (0,012 mol) Trimethylaluminium in 10 ml Pentan und 1 g 2,4-Pentandiketimin in 10 ml Pentan wurden miteinander umgesetzt. Die gebildete Verbindung fiel aus und konnte durch Abfiltrieren isoliert werden. Flüchtige Bestandteile wurden bei vermindertem Druck abgedampft. Die Reinigung erfolgte durch Waschen mit Pentan. Es wurde ein farbloser, hydrolyse- und luftempfindlicher Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0,21 g (1,36 mmol = 12,4%)
Festpunkt (= Schmelzpunkt): 50°C unter Zersetzung
Sublimationspunkt: 20°C bei 0,1 Torr

b) 0,47 ml Trimethylaluminium wurden mit einem halben Mol-Äquivalent Tris(2,4-pentandiketiminato)aluminium (Herstellung siehe Beispiel 3.5); suspendiert in Benzol einer Ligandenaustauschreaktion unterworfen. Das verwendete Lösungsmittel wurde abgedampft und das Produkt wie oben beschrieben durch Waschen mit Pentan gereinigt.
Ausbeute: 0,57 g (33%)

2.2. Herstellung von (N,N'-Diethyl-2,4-pentandiketiminato)dimethyl-Aluminium(III)

a) Zu einer Lösung von 3,3 ml (0,035 mol) Trimethylaluminium in 50 ml Benzol wurde 1 Mol-Äquivalent N,N'-Diethyl-2,4-pentandiketimin in 50 ml Benzol bei Raumtemperatur zuge tropft. Nach Beendigung einer Gasentwicklung (Methan) wurde das Lösungsmittel abgedampft und der verbleibende Rückstand durch Destillation gereinigt. Das Produkt war eine farblose Flüssigkeit, die für kurze Zeit hydrolyse- und luftbeständig ist.

Ausbeute: 4,93 g (67%)
Siedepunkt: 102°C bei 0,1 Torr

Zersetzungspunkt im abgeschlossenen Glasrohr: 180°C

Elementaranalyse

	C	H	N
berechnet [%]	62.83	11.02	13.32
gefunden [%]	62.11	11.06	13.64

b) In eine Lösung von 3,3 ml (0,036 mol) $(\text{CH}_3)_2\text{AlCl}$ in 40 ml THF (Tetrahydrofuran) wurde 1 Mol-Äquivalent Lithium-N,N'-diethyl-2,4-pentandiketiminat in 40 ml THF bei 0°C zuge tropft. Nach Abdampfen des THF und Zusatz von CH_2Cl_2 fiel Lithiumchlorid aus, das abfiltriert wurde. Das Produkt wurde durch Abdampfen des Lösungsmittels isoliert und wie unter 2.2.a) beschrieben gereinigt.
Ausbeute: 4,22 g (56,34%)

2.3. Herstellung von (2,4-Pentandiketiminato)di-n-propylaluminium(III)

In eine Lösung von 2,1 ml (0,011 mol) Tri-n-propylaluminium in 11 ml Pentan wurde eine Lösung von 1,05 g 2,4-Pentandiketimin in Pentan eingetropft und unter Abspaltung von Propan umgesetzt. Flüchtige Bestandteile wurden abgedampft und das Produkt durch Destillation gereinigt.
Siedepunkt: 95°C bei 0,1 Torr
Zersetzungspunkt: 180°C

2.4. Herstellung von Methyl-bis(2,4-pentandiketiminato)aluminium(III)

Eine Lösung von 2 ml (0,021 mol) Trimethylaluminium in 40 ml Toluol wurde mit 2 Mol-Äquivalenten 2,4-Pentandiketimin in 80 ml Toluol bei Raumtemperatur versetzt. Nach 5 Stunden Erhitzen unter schwachem

Rückfluß und beendeter Gas-Entwicklung (Methan) wurde das Lösungsmittel abgedampft. Das Produkt kann durch Waschen mit Pentan gereinigt werden.

Ausbeute: 2,38 g (48%)

Festpunkt: 133°C unter Zersetzung

5 Sublimationspunkt: 80°C bei 0,05 Torr

Beispiel 3

Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (III), $R^1 = R^2 = H$

3.1. Herstellung von Tris(2,4-pentandiketiminato)titan(III)

10 a) 2,28 g Dicyclopentadienyltitan dichlorid in 120 ml THF wurde mit 20,38 mmol Lithium-2,4-pentandiketiminat in 40 ml Tetrahydrofuran umgesetzt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels und Waschen in 100 ml Ether wurde die gewünschte Verbindung als grünelber, luftstabiler Feststoff erhalten, der bei 250°C verdampft. Die Verbindung ist möglicherweise polymer.

15 b) 1,04 g Titantrichlorid suspendiert in 100 ml THF wurde mit 20,38 mmol Lithium-2,4-pentandiketiminat in Tetrahydrofuran bei 0°C umgesetzt. THF wurde abgedampft und der Rückstand in 100 ml CH_2Cl_2 aufgenommen. Ausgefallenes Lithiumchlorid wurde abfiltriert und Tris(2,4-pentandiketiminato)titan(III) als tiefblauer, luftempfindlicher Feststoff isoliert. Eine weitere Reinigung durch Sublimation ist möglich.

20 Ausbeute: 2,05 g (89,5%)

Sublimationspunkt: 170°C bei 0,1 Torr (160°C bei 0,001 Torr)

Zersetzungspunkt: 230°C im abgeschmolzenen Glasröhrchen

Elementaranalyse

	C	H	N
berechnet [%]	53,10	8,02	24,77
gefunden [%]	51,73	7,63	23,55

3.2. Herstellung von Bis(2,4-pentandiketiminato)eisen(II)

0,99 g Eisentrichlorid wurden mit 2 g (20,38 mmol) Lithium-2,4-pentandiketiminat in 90 ml Tetrahydrofuran unter Chlorabspaltung und Ausfällen von Lithiumchlorid umgesetzt. Das Lösemittel wurde abgedampft, CH_2Cl_2 zugesetzt, das ausgefallene Lithiumchlorid abfiltriert und das gewünschte Produkt durch Abdampfen flüchtiger Bestandteile isoliert. Das Rohprodukt konnte durch Waschen mit Pentan weiter gereinigt werden und fiel als schwarzgrüner, luftstabiler, kristalliner Feststoff an.

40 Ausbeute: 1,75 g (82,5%)

Sublimationspunkt: 170°C bei 0,01 Torr

45 Festpunkt: 189°C

Elementaranalyse

	C	H	N
berechnet [%]	48,03	7,20	22,41
gefunden [%]	50,06	7,23	17,71

3.3. Herstellung von Tris(2,4-pentandiketiminato)chrom(III)

60 a) Herstellung durch Cokondensation (Metallatomsynthese):

Bei dieser an sich bekannten Methode werden durch Elektronenstrahlverdampfung einzelne Metallatome aus einer Metallpille (in diesem Fall aus Chrom) im Hochvakuum verdampft. Die verdampften Metallatome lagern sich anschließend in eine tiefgekühlte Matrix des Liganden (hier 2,4-Pentandiketimin) in Ether ein, wo sie dann beim Auftauen der Matrix mit dem Liganden unter Wasserstoffbildung abreagieren. Das Produkt kann aus dem Rohprodukt durch Sublimation bei 110°C und 0,01 Torr isoliert werden.

65 Festpunkt: 180°C

b) 1 g Chromtrichlorid suspendiert in 40 ml THF wurden mit 2 g (20,38 mmol) Lithium-2,4-pentandiketiminat in 60 ml Tetrahydrofuran umgesetzt. Das Lösungsmittel wurde abgedampft und der Rückstand in 100 ml CH_2Cl_2

aufgenommen. Ausgefallenes Lithiumchlorid wurde abfiltriert, flüchtige Bestandteile im Vakuum abgedampft und der verbleibende Rückstand bei 110°C und 0,01 Torr sublimiert. Das Produkt wurde in Form von Hydrolyse- und luftbeständigen, roten Nadeln gewonnen.

Ausbeute: 1,96 g (91,3%)

Festpunkt: 180°C

Elementaranalyse

	C	H	N
berechnet [%]	52,46	7,92	24,47
gefunden [%]	48,76	7,62	20,44

3.4. Herstellung von Bis(2,4-pentandiketiminato)kupfer(II)

a) Herstellung nach der Methode von Mc Geachin, Can. J. Chem. 46 (1968), Seite 1911: Triethyloxoniumfluoroborat wurde in Dichlormethan mit der äquimolaren Menge an 4-Amino-3-penten-2-on, gelöst in Dichlormethan, versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 30 Minuten stehengelassen, dann wurde ethanolische Aminoniak-Lösung (3,28 N, 40 ml) tropfenweise binnen 20 Minuten zugefügt. Man ließ die Reaktionsmischung dann weitere 10 Minuten stehen und filterte das gebildete Ammoniumfluoroborat ab. Das Filtrat wurde bei Raumtemperatur im Vakuum eingengt auf etwa 1/3 des Volumens, woraufhin 4-Amino-3-penten-2-immoniumfluoroborat ausfiel. Bei einem Ansatz von 0,13 Mol der Ausgangsverbindungen wurden 9 g des Immoniumsalzes isoliert. Zur Herstellung der gewünschten Komplexverbindungen wurden unter Stickstoff etwa 1 mmol von Tetraethylammoniumkupfertetrachlorid in wasserfreiem Methanol in eine gerührte Lösung von 2 Mol-Äquivalenten des Immoniumfluoroboratsalzes in 4 Mol-Äquivalenten von wasserfreiem 0,5 N Natriummethanolat in Methanol eingerührt. Der ausfallende Feststoff wurde isoliert, mit Wasser und Benzol bis zur völligen Auflösung versetzt, die organische Phase wurde abgetrennt und flüchtige Bestandteile abgedampft. Umkristallisation erfolgte aus einer Benzol-Hexan-Mischung. Das Produkt fiel als grüner, kristalliner Feststoff an.

Zersetzungspunkt: 146°C

b) 0,5 g (0,003 mol) Kupferdichlorid und 2 Mol-Äquivalente (d. h. 0,58 g = 0,006 mol) 2,4-Pentandiketimin wurden in Methanol miteinander umgesetzt. Nach 3 Stunden bei 50°C wurde filtriert und aus der grünen Lösung flüchtige Bestandteile im Vakuum abgedampft. Der verbleibende Rückstand wurde wiederum in einer Benzol-Hexan-Mischung umkristallisiert. Er fiel, wie in Variante 3.4.a) als grüner, kristalliner Feststoff an, der Zersetzungspunkt betrug wiederum 146°C.

Ausbeute: 0,16 g (16%)

Elementaranalyse

	C	H	N
berechnet [%]	63,81	0,89	16,53
gefunden [%]	63,02	1,04	15,61

3.5. Herstellung von Tris(2,4-pentandiketiminato)aluminium(III)

Eine Lösung von 1,5 ml (0,016 mol) Triethylaluminium in 30 ml Toluol wurde mit 3 Mol-Äquivalenten (0,048 mol = 4,7 ml) 2,4-Pentandiketimin in Toluol 7 Stunden unter Rückfluß umgesetzt. Es konnte eine Gasentwicklung (Methan) beobachtet werden. Nach Beendigung der Gasentwicklung ließ man abkühlen, dampfte flüchtige Bestandteile im Vakuum ab und reinigte den verbleibenden Rückstand durch Auswaschen mit Pentan. Das Produkt fiel als farbloser Feststoff an.

Ausbeute: 2,85 g (56%)

Zersetzungspunkt: 144°C (ohne vorheriges Schmelzen)

Sublimationspunkt: 120°C bei 0,05 Torr

Elementaranalyse

	C	H	N
berechnet [%]	56,58	8,55	26,40
gefunden [%]	55,53	8,56	25,40

Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (III), $R^1 = R^2 = \text{Ethyl}$

3.6. Herstellung von Tris(N,N'-diethyl-2,4-pentandiketiminato)titan(III)

In einem 250 ml-Dreihalskolben wurden 2,21 g (14,33 mmol) N,N'-Diethyl-2,4-pentandiketimin 60 ml THF (Tetrahydrofuran) vorgelegt. Innerhalb von 20 Minuten wurden zu dieser Lösung 8,95 ml einer 1,6-molaren Lösung von n-Butyllithium in n-Hexan (14,33 mmol) getropft. Anschließend wurde noch 1 Stunde gerührt. Zu der gelben Lösung von Lithium-N,N'-diethyl-2,4-pentandiketiminat wurde eine Suspension von 0,73 g (4,76 mmol) TiCl_3 in 40 ml THF bei 0°C zugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde noch 2 Stunden gerührt. Leichtflüchtige Bestandteile wurden im Vakuum abgedampft und der Rückstand in 100 ml Methylenchlorid aufgenommen. Unlösliches Lithiumchlorid wurde abfiltriert. Aus dem Filtrat wurden leichtflüchtige Bestandteile abgedampft. Der Gehalt an überschüssigem Ligand wurde im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit Pentan aufgenommen. Ungelöstes wurde abfiltriert und aus dem Filtrat das Pentan im Vakuum abgedampft. Es verblieb eine hochviskose, dunkelrote Flüssigkeit.
Ausbeute: 1,70 g (70,2%)
Sublimationspunkt: 130°C bei 0,1 Torr
Anhand des Infrarot-, ^1H -NMR- und Massenspektrums konnte die Verbindung charakterisiert werden.

3.7. Herstellung von Bis(N,N'-diethyl-2,4-pentandiketiminato)kupfer(II)

0,42 g (0,0032 mol) Kupferdichlorid wurden mit 2 Mol-Äquivalenten (0,0063 mol) zuvor frisch hergestelltem Lithium-N,N'-diethyl-2,4-pentandiketiminat in Diethylether umgesetzt. Ausgefallenes Lithiumchlorid wurde abfiltriert. Aus der verbleibenden Lösung wurden flüchtige Bestandteile im Vakuum abgedampft und der Rückstand durch Waschen mit Pentan gereinigt. Das Produkt fiel in Form von schwarzblauen, hydrolyseempfindlichen Kristallen an. Aus Benzol/Methanol kann umkristallisiert werden.
Ausbeute: 0,82 g (65%)
Festpunkt: 98–101°C
Sublimationspunkt: 140°C bei 0,01 Torr

Beispiel 4

Anwendung von Diketiminat-Komplexverbindungen zur Abscheidung Metall enthaltender Schichten.

Die Versuche wurden in einem 2-Zonen-Röhrenofen oder in einem Stauflußreaktor durchgeführt. Der Ofen besitzt 2 unterschiedliche Zonen, die auf verschiedene Temperaturen erhitzt werden können. In der ersten Zone wird die zu verdampfende Ausgangsverbindung eingebracht, in die zweite Zone das zu beschichtende Werkstück. Die erste Zone ist mit einer Zuführungsleitung für Inert- bzw. Reaktivgas verbunden, die zweite Zone mit einer Gasableitung. Auf diese Weise kann die Schichtbildung durch Trägergas beschleunigt oder durch Reaktivgas beeinflusst werden. Im Stauflußreaktor wird das zu zersetzende Edukt nicht unter, sondern gegen das erhitzte Trägermaterial geleitet.

4.1. Abscheidung einer Titannitrid enthaltenden Schicht

Verwendet wurde das gemäß Beispiel 3.1.b) hergestellte Tris(2,4-pentandiketiminato)titan(III). Die Substanz wurde in die erste Zone des Röhrenofens eingebracht und dort auf 200°C erhitzt. Das zu beschichtende Werkstück, ein Silicium-Wafer, wurde in die zweite Zone des Ofens eingebracht und dort auf 430°C erhitzt. Der Gesamtdruck im Ofen wurde auf 1 Torr eingestellt, als Trägergas (Inertgas) fungierte Stickstoff.

4.2. Herstellung einer Titannitrid enthaltenden Schicht

Beispiel 4.1. wurde wiederholt, die Verdampfungstemperatur wurde jetzt jedoch auf 210°C erhöht und die Substrattemperatur auf 440°C. Erneut konnte der Silicium-Wafer mit Titannitrid beschichtet werden.

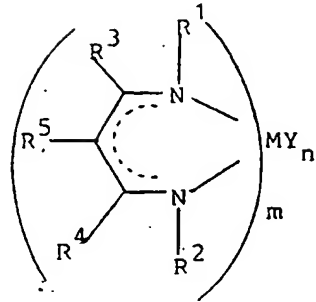
4.3. Herstellung einer Titan enthaltenden Schicht im Stauflußreaktor

Beispiel 4.1. wurde wiederholt. Die Verdampfungstemperatur betrug wiederum 200°C, die Substrattemperatur wurde auf 500°C eingestellt, der Gesamtdruck auf 1 mbar eingeregelt. Als Trägergas wurde diesmal ein Reaktivgas verwendet, und zwar ein Gemisch aus Stickstoff mit einer Beimischung von 5% Wasserstoff. Die

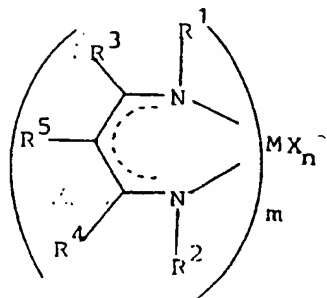
Flußgeschwindigkeit des Reaktivgases betrug 10–11 Liter pro Stunde, die Abscheidedauer 2 Stunden. Nach dem Abkühlen wurde festgestellt, daß auf dem Silicium-Waver sich eine Titan enthaltende Schicht abgeschieden hatte.

4.4. Abscheidung einer Aluminium enthaltenden Schicht

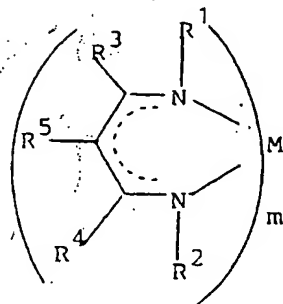
Verwendet wurde das gemäß Beispiel 2.2. hergestellte (N,N'-Diethyl-2,4-pentandiketiminato)dimethyl-aluminium(III). Die flüssige Substanz wurde auf 60°C erhitzt. Der zu erheizende Silicium-Waver wurde in den Stauflußreaktor eingebracht und auf 500°C erhitzt. Der Gesamtdruck wurde auf 1 mbar eingeregelt, als Trägergas diente das auch in Beispiel 4.3. verwendete Gemisch aus Stickstoff und Wasserstoff mit einem Gehalt von 5% Wasserstoff. Die Flußgeschwindigkeit des Trägergases betrug 6 Liter pro Stunde, die Abscheidedauer 1,5 Stunden. Nach Abkühlen wurde festgestellt, daß sich auf dem Silicium-Waver eine Aluminium enthaltende Schicht abgeschieden hatte.



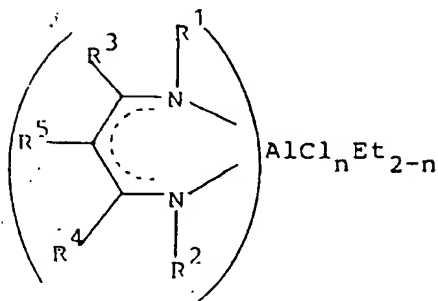
I



II



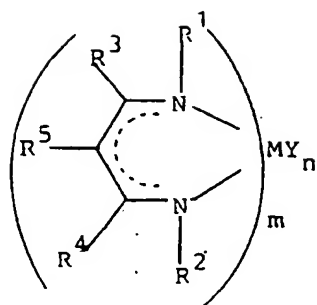
III



IV

Patentansprüche

1. Verfahren zur Abscheidung einer Schicht, die ein Metall der ersten Übergangsmetallreihe oder Aluminium enthält, auf einem Substrat, **dadurch gekennzeichnet**, daß man durch Zersetzung einer 1,3-Dialdiminato- oder 1,3-Diketiminato-Verbindung der allgemeinen Formel (I), (II) oder (III)

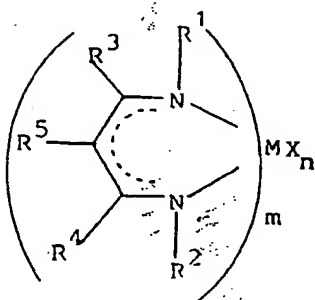


I

5

10

15

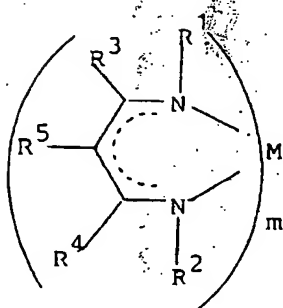


II

20

25

30



III

35

40

wobei in Verbindungen der Formel (I) und (II) die Summe aus $m+n$ bzw. in Verbindungen der Formel (III) in der Oxidationszahl des Metalls M entspricht,

45

X Cyclopentadienyl, Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen oder Halogenid und Y Halogenid bedeutet, und R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Aryl oder Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen bedeuten, R^3 und R^4 gleich oder verschieden sind und NH_2 , OMe, Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder durch Phenyl, CN oder ein oder mehrere Fluoratome substituiertes Methyl oder Ethyl bedeutet und R^5 Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, TolyI oder Fluor bedeutet, eine das Metall enthaltende Schicht auf dem Substrat abscheidet.

50

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß M Aluminium, Titan, Eisen, Chrom oder Kupfer, vorzugsweise Titan bedeutet.

55

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß X Methyl, Ethyl oder Propyl bedeutet.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß R^1 und R^2 gleich sind und Wasserstoff, Phenyl, Methyl oder Ethyl, vorzugsweise Phenyl oder Ethyl bedeuten, und daß R^3 , R^4 und R^5 gleich sind und Wasserstoff bedeuten, oder daß R^3 und R^4 Methyl und R^5 Wasserstoff bedeuten.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man die Verbindung der allgemeinen Formel (I), (II) oder (III) aus der Gas- bzw. Dampfphase zersetzt.

60

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung der Formel (II) oder (III) verwendet.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man die Zersetzung thermisch, mittels Strahlungsenergie oder mittels Plasmaeinwirkung bewirkt.

65

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man die Zersetzung der Verbindung der allgemeinen Formel (I), (II) oder (III) thermisch durch Aufheizen des Substrats auf Temperaturen oberhalb von etwa 400°C bewirkt.

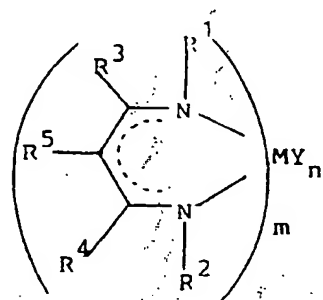
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man die Verbindung der allgemeinen Formel (I), (II) oder (III) bei vermindertem Druck, gewünschtenfalls unter Anwendung eines Trägergases, in die Gas- bzw. Dampfphase überführt und bei vermindertem Druck zersetzt.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man die Abscheidung in einer Reaktivgasatmosphäre durchführt, wobei man zur Abscheidung von Schichten, die das Metall im wesentlichen in metallischer Form enthalten, in reduzierender, insbesondere Wasserstoff enthaltender Reaktivgasatmosphäre arbeitet, zur Abscheidung von Schichten, die das Metall im wesentlichen in oxidischer Form enthalten, die Zersetzung in einer oxidierenden und/oder hydrolysierenden Gasatmosphäre durchführt, oder zur Abscheidung von Schichten, die das Metall im wesentlichen als Metallnitrid enthalten, in nitrierender, insbesondere N_2 , Ammoniak oder Amine enthaltender Gasatmosphäre durchführt.

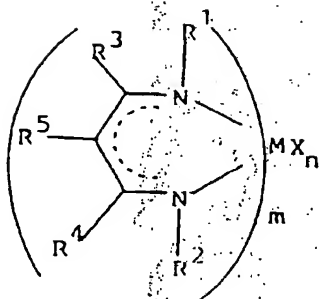
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Abscheidung von Schichten, die ein oder mehrere Metalle M und gegebenenfalls ein oder mehrere weitere Metalle enthalten, eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel (I), (II) oder (III) und gegebenenfalls eine oder mehrere Verbindungen anderer Metalle gleichzeitig oder nacheinander zersetzt.

12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man als Substrat anorganische Materialien, bevorzugt Metalle, Halbleiter, Isolatoren, Keramik oder organische Polymere verwendet.

13. Neue Verbindungen der allgemeinen Formel (I) oder (II)

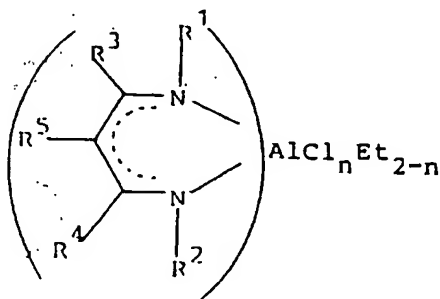


I



II

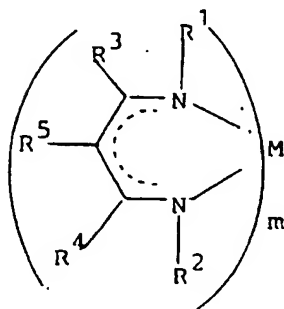
worin M ein Metall der ersten Übergangsmetallreihe oder Aluminium ist, in, n, X, Y, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 und R^5 die obengenannte Bedeutung besitzen mit Ausnahme von Dichloro-1-nitril-2,4-pentandiketiminato-aluminium-(III), Verbindungen der allgemeinen Formel (IV)



IV

worin R^1 und $R^2 = H$ und R^3 , R^4 , $R^5 = H$, Phenyl, Methyl, Ethyl, Propyl und Hexyl bedeuten, sowie von Verbindungen der Formel (I), worin $Y = Cl$, $M = Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Ni$ und $R^1 = R^2 = o\text{-Methylphenyl}$,

m-Methylphenyl oder p-Methylphenyl sind.
 14. Verbindungen der Formel (III)



III

worin M = Aluminium oder Titan bedeutet und m, R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ die obige Bedeutung besitzen.